

Electroluminescent device and method of producing the same

Electroluminescent device and method of producing the same

Patent Number: ☐ US6207302

Publication date: 2001-03-27

Inventor(s): KATAYAMA MASAYUKI (JP); ITO NOBUEI (JP); SUGIURA KAZUHIKO (JP)

Applicant(s): DENSO CORP (US)

Requested Patent: ☐ JP10308283

Application Number: US19980034165 19980302

Priority Number(s): JP19970049178 19970304; JP19970341462 19971211

IPC Classification: H05B33/22; C23C16/40

EC Classification: C23C16/40P, C23C16/40D

EC Classification: C23C16/40P; C23C16/40D

Equivalents:

Abstract

First and second insulating layers in an EL device are respectively composed of Al₂O₃/TiO_x:Ba laminated layers. The Al₂O₃/TiO_x:Ba laminated layers are formed by alternately laminating Al₂O₃ layers and TiO₂ layers added with Ba by an ALE method. Adding Ba into the TiO₂ layers mitigates a change in resistivity thereof with respect to a change in temperature. As a result, the EL device provides an excellent voltage withstanding performance which is stable against the changes in the temperature

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-308283

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

33/10

33/10

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-341462

(22) 出願日 平成9年(1997)12月11日

(31) 優先権主張番号 特願平9-49178

(32) 優先日 平9(1997)3月4日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 杉浦 和彦

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会

社デンソー内

(72) 発明者 片山 雅之

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会

社デンソー内

(72) 発明者 伊藤 信衛

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会

社デンソー内

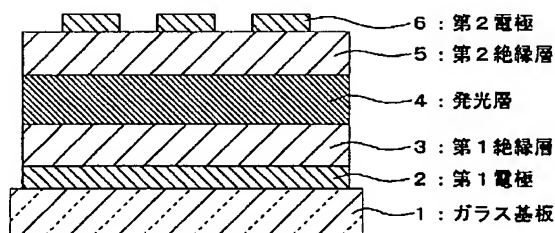
(74) 代理人 弁理士 伊藤 洋二 (外1名)

(54) 【発明の名称】 E L 素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 温度変化に対し耐圧変化の少ない高耐圧のE L素子を提供する。

【解決手段】 ガラス基板1上に第1電極2、第1絶縁層3、発光層4、第2絶縁層5、第2電極6を順次積層してなるE L素子において、第1絶縁層3、第2絶縁層5を、原子層エピタキシャル法(A L E法)を用いて、 Al_2O_3 層と、Baを添加した酸化チタン(TiO_x:Ba)層を交互に積層した Al_2O_3 /TiO_x:Ba積層構造膜とした。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明な一对の電極間に、絶縁層および発光層が配置されてなるEL素子において、

前記絶縁層は、絶縁材料からなる第1の層と、酸化チタンを組成として含む第2の層を交互に積層した構造になっており、

前記第2の層には、温度変化に対する比抵抗の変化特性を緩和する元素が添加されていることを特徴とするEL素子。

【請求項2】 前記第2の層において、チタンに対する前記元素の原子比が0.01以上1以下になっていることを特徴とする請求項1に記載のEL素子。

【請求項3】 前記元素は、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、アルミニウム、鉛、マグネシウムのうちの少なくとも1つであることを特徴とする請求項1又は2に記載のEL素子。

【請求項4】 少なくとも一方が透明な一对の電極間に、絶縁層および発光層が配置されてなるEL素子において、

前記絶縁層は、絶縁材料からなる第1の層と、酸化チタンを組成として含む比抵抗の温度係数が正の値を持つ第2の層を交互に積層した構造になっていることを特徴とするEL素子。

【請求項5】 前記第2の層は、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムのうちの少なくとも1つからなることを特徴とする請求項4に記載のEL素子。

【請求項6】 前記第1の層は、比抵抗が $1 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ 以上の材料からなる層であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1つに記載のEL素子。

【請求項7】 前記比抵抗が $1 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ 以上の材料は、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素のうちの少なくとも1つであることを特徴とする請求項6に記載のEL素子。

【請求項8】 少なくとも一方が透明な一对の電極間に、絶縁層および発光層が配置されてなるEL素子において、

前記絶縁層は、酸化アルミニウムからなる第1の層と、酸化チタンを組成として含む第2の層を交互に積層した構造になっており、

前記第2の層には、温度変化に対する比抵抗の変化特性を緩和する元素としてアルミニウムが添加されていることを特徴とするEL素子。

【請求項9】 前記絶縁層において、最初と最後の層が前記第1の層になっていることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1つに記載のEL素子。

【請求項10】 前記第1の層と前記第2の層のそれぞれの膜厚は、0.5nm以上100nm以下であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1つに記載のEL素子。

素子。

【請求項11】 前記第1の層と前記第2の層は、それぞれ10層以上300層以下の層数になっていることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1つに記載のEL素子。

【請求項12】 請求項1乃至11のいずれか1つに記載のEL素子の製造方法であって、

原子層エビタキシャル法により前記第1の層と前記第2の層を交互に積層して前記絶縁層を形成することを特徴とするEL素子の製造方法。

【請求項13】 少なくとも一方が透明な一对の電極間に、絶縁層および発光層が配置されてなるEL素子の製造方法において、

酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素のうちの少なくとも1つからなる第1の層と、酸化チタンにカルシウム、バリウム、ストロンチウム、アルミニウム、鉛、マグネシウムのうちの少なくとも1つの元素を添加した第2の層を、原子層エビタキシャル法により交互に積層して前記絶縁層を形成し、

前記第2の層を成膜する際に、前記元素の原料ガスを単独で導入するサイクルを有することを特徴とするEL素子の製造方法。

【請求項14】 少なくとも一方が透明な一对の電極間に、絶縁層および発光層が配置されてなるEL素子の製造方法において、

酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素のうちの少なくとも1つからなる第1の層と、酸化チタンにカルシウム、バリウム、ストロンチウム、アルミニウム、鉛、マグネシウムのうちの少なくとも1つの元素を添加した第2の層を、原子層エビタキシャル法により交互に積層して前記絶縁層を形成し、

前記第2の層を成膜する際に、前記元素をチタンの原料ガスと同じタイミングで導入することを特徴とするEL素子の製造方法。

【請求項15】 少なくとも一方が透明な一对の電極間に、絶縁層および発光層が配置されてなるEL素子の製造方法において、

酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素のうちの少なくとも1つからなる第1の層と、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムのうちの少なくとも1つからなる第2の層を、原子層エビタキシャル法により交互に積層して前記絶縁層を形成し、前記第2の層を、チタンの原料ガス、酸素の原料ガス、カルシウム、バリウム、ストロンチウムのうちの少なくとも1つの原料ガス、酸素の原料ガスを、順に繰り返して導入して成膜することを特徴とするEL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、計器類の自発光型

のセグメント表示やマトリックス表示、あるいは各種情報端末機器のディスプレイなどに使用されるEL（エレクトロルミネッセンス）素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、EL素子は、絶縁性基板であるガラス基板上に第1電極、第1絶縁層、発光層、第2絶縁層、第2電極を順次積層して形成されている。ここで、絶縁層は、スパッタ法や蒸着法により、二酸化珪素（ SiO_2 ）、窒化珪素（ SiN ）、酸窒化珪素（ SiON ）、五酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）などを用いて形成することができる。

【0003】このような絶縁層の形成に対し、絶縁層の耐圧を向上させるため、原子層エビタキシャル法（以下、ALE法という）により、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）層と酸化チタン（ TiO_2 ）層を交互に積層し、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 積層構造膜として、絶縁層を形成することが提案されている（特公昭64-5440号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 積層構造膜の場合、 Al_2O_3 層は絶縁体、 TiO_2 層は導電体の性質を有し、この絶縁体と導電体の積層構造によって高耐圧な絶縁層を構成している。しかしながら、この積層構造体で用いられる TiO_2 は非常に温度に敏感な材料であり、温度が上昇すると比抵抗が著しく低下する性質を有する。比抵抗が低下すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 積層構造膜中の TiO_2 1層当たりの抵抗も低下するため、耐圧向上の効果が著しく低下してしまう。

【0005】本発明は上記問題に鑑みたもので、酸化チタンを組成として含む層を有して積層構造とした絶縁層を、EL素子の絶縁層に用いた場合に、温度変化に対し耐圧変化の少ない高耐圧のEL素子を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1に記載の発明においては、EL素子に用いる絶縁層を、絶縁材料からなる第1の層と、酸化チタンを組成として含む第2の層を交互に積層した構造とし、第2の層に、温度変化に対する比抵抗の変化特性を緩和する元素を添加したことを特徴としている。

【0007】酸化チタンを組成として含む第2の層に上記した元素を添加することにより、温度変化に対して第2の層の比抵抗の変化を少なくすることができ、温度変化に対し耐圧変化の少ない高耐圧のEL素子を得ることができる。この場合、チタンに対する添加元素の原子比は、請求項2に記載の発明のように、0.01以上1以下であるのが望ましい。

【0008】また、添加元素としては、請求項3に記載

の発明のように、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、アルミニウム、鉛、マグネシウムのいずれかを用いることができる。請求項4に記載の発明においては、EL素子に用いる絶縁層を、絶縁材料からなる第1の層と、酸化チタンを組成として含む比抵抗の温度係数が正の値を持つ第2の層を交互に積層した構造としたことを特徴としている。

【0009】酸化チタンを組成として含む第2の層を、比抵抗の温度係数が正の値を持つものとすることにより、請求項1と同様、温度変化に対し耐圧変化の少ない高耐圧のEL素子を得ることができる。この場合、上記した第2の層としては、請求項5に記載の発明のように、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムのいずれかを用いることができる。

【0010】なお、上記した第1の層としては、請求項6に記載の発明のように、比抵抗が $1 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ 以上の材料からなる層を用いることができ、具体的には、請求項7に記載の発明のように、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素のいずれかを用いることができる。請求項8に記載の発明においては、EL素子に用いる絶縁層を、酸化アルミニウムからなる第1の層と、酸化チタンを組成として含む第2の層を交互に積層した構造とし、第2の層に、温度変化に対する比抵抗の変化特性を緩和する元素としてアルミニウムを添加したことを特徴としている。

【0011】酸化チタンを組成として含む第2の層にアルミニウムを添加することにより、温度変化に対して第2の層の比抵抗の変化を少なくすることができ、温度変化に対し耐圧変化の少ない高耐圧のEL素子を得ることができる。また、請求項9に記載の発明のように、絶縁層において最初と最後の層を第1の層にすれば、電極および/又は発光層から耐圧を低下させる恐れのある元素が拡散して絶縁層に混入するのを防止でき、絶縁層の絶縁性能を良好にすることができる。

【0012】なお、請求項10に記載のように、上記した第1の層と第2の層のそれぞれの膜厚を、0.5nm以上100nm以下にすれば、絶縁体として機能させるとともに積層構造による耐電圧の向上効果を得ることができる。この場合、第1の層と第2の層の積層数としては、請求項11に記載のように、それぞれ10層以上300層以下の層数にするのが好ましい。

【0013】また、上述したEL素子に用いる絶縁層は、請求項12乃至15に記載の発明のように、ALE法を用いて形成することができる。この場合、請求項8に記載のEL素子をALE法を用いて製造するようにしたときには、第1の層と第2の層の形成においてアルミニウムの原料ガスを共に用いることができるため、製造コストを低減することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図に示す実施形態

について説明する。

【第1実施形態】図1に、本発明の一実施形態に係るEL素子の縦断面構造を示す。この実施形態に係るEL素子は、絶縁性基板であるガラス基板1上に、第1電極2、第1絶縁層3、発光層4、第2絶縁層5、第2電極6を順次積層して構成されており、第1電極2、第1絶縁層3、第2絶縁層5、第2電極6のうち少なくとも光取り出し側が透明な材料にて構成されている。また、第1電極2、第1絶縁層3、第2絶縁層5、第2電極6の全てを透明な材料で構成すれば、発光層4の両側から光の取り出しを行うことができる。

【0015】この実施形態においては、第1絶縁層3、第2絶縁層5として、 Al_2O_3 層（第1の層）と、バリウム（Ba）を添加した酸化チタン $TiO_x : Ba$ 層（第2の層）を交互に積層した $Al_2O_3 / TiO_x : Ba$ 積層構造膜を用いている。なお、 $TiO_x : Ba$ 層は、 TiO_2 にBaを添加することによって形成されるが、Baを添加することによって $BaTiO_3$ が形成されるため、その分TiとOの量論比が2から若干低下する。従って、 TiO_x の添字xは、2よりも若干小さい値で、製造条件等によってばらつきが生じる値である。

【0016】図2に、Baを添加した $TiO_x : Ba$ と、何も添加していない TiO_2 （それぞれ所定膜厚の1層のもの）についての、温度-比抵抗特性を示す。この図2から分かるように、 TiO_2 は、温度の上昇とともに比抵抗が著しく低下し、室温（25℃）から80℃に温度を上げると比抵抗が約10分の1になる。これに対し、 $TiO_x : Ba$ は、温度変化に対する比抵抗の変化が少なくなっている。従って、Baを添加することにより、比抵抗に対する温度特性、すなわち温度変化に対する比抵抗の変化特性を緩和することができる。

【0017】図3に、絶縁層（第1絶縁層3、第2絶縁層5）として $Al_2O_3 / TiO_x : Ba$ 積層構造膜を用いたEL素子と、同じく絶縁層として Al_2O_3 / TiO_2 積層構造膜を用いたEL素子について、破壊電圧（EL素子に電圧を印加しEL素子が絶縁破壊したときの電圧）の温度依存性を測定した結果を示す。この場合、 $Al_2O_3 / TiO_x : Ba$ 積層構造膜、 Al_2O_3 / TiO_2 積層構造膜とも、1層当たりの厚さを5nmとし、それぞれ30層積層した構造としている。

【0018】この図3から分かるように、 $Al_2O_3 / TiO_x : Ba$ 積層構造膜を用いたEL素子の方が、温度変化に対し破壊電圧の変化が少ない、すなわち温度変化に対し耐圧変化の少ない高耐圧のものとなっている。また、高温においても優れた耐電圧を有しているため、EL素子発光時の発熱に対して、十分な耐圧を有し、EL素子としての信頼性を向上させることができる。

【0019】次に、図1に示すEL素子の製造方法について説明する。まず、ガラス基板1上に、第1電極2として光学的に透明であるITOをスパッタ法で形成す

る。その上に、第1絶縁層3として、 Al_2O_3 層と $TiO_x : Ba$ 層を交互に積層した $Al_2O_3 / TiO_x : Ba$ 積層構造膜をALE法で形成する。

【0020】この $Al_2O_3 / TiO_x : Ba$ 積層構造膜の具体的な形成方法について説明する。まず、第1のステップとして、アルミニウム（Al）の原料ガスとして三塩化アルミニウム（ $AlCl_3$ ）、酸素（O）の原料ガスとして水（ H_2O ）を用いて、 Al_2O_3 層をALE法で形成する。ALE法では1原子層ずつ膜を形成していくために、原料ガスを交互に供給する。従って、この場合には、 $AlCl_3$ をアルゴン（Ar）のキャリアガスで反応炉に1秒導入した後に、反応炉内の $AlCl_3$ ガスを排気するのに十分なバージを行う。次に、 H_2O を同様にArキャリアガスで反応炉に1秒導入した後に、反応炉内の H_2O を排気するのに十分なバージを行う。このサイクルを繰り返して所定の膜厚の Al_2O_3 層を形成する。

【0021】第2のステップとして、Tiの原料ガスとして四塩化チタン（ $TiCl_4$ ）、酸素の原料ガスとして H_2O を用いて、酸化チタン層を形成する。具体的には、第1のステップと同様に $TiCl_4$ をArキャリアガスで反応炉に1秒導入した後に、反応炉内の $TiCl_4$ を排気するのに十分なバージを行う。次に、 H_2O を同様にArキャリアガスで反応炉に1秒導入した後に、反応炉内の H_2O を排気するのに十分なバージを行う。このサイクルを繰り返して所定の膜厚の酸化チタン層を形成する。

【0022】なお、酸化チタン層の形成に際し、酸化チタンの比抵抗の温度依存性を緩和するためにBaを添加する。Baを添加する方法としては、 $TiCl_4$ を導入するタイミングの直前にBaの原料ガスとしてビスジビバロイルメタン化バリウム（ $Ba(C_{11}H_{19}O_2)_2$ ）をArキャリアガスで反応炉に導入する方法を用いることができる。この場合、Baの添加量は、Ba原料ガスの導入時間で調整する方法、あるいはBa原料を $TiCl_4$ 導入サイクルの数回に1回導入する方法を用いて制御することができる。

【0023】また、Baを添加する他の方法としては、Baの原料ガスである $Ba(C_{11}H_{19}O_2)_2$ を、Tiの原料ガスである $TiCl_4$ と同じタイミングで導入する方法を用いることもできる。この場合、両方の原料を導入割合に応じた温度に設定することにより添加量を制御することができる。また、それぞれの原料ガスを導入する場合のArキャリアガスの流量を調整することによっても添加量を制御することができる。

【0024】そして、上述した第1のステップと第2のステップを繰り返し、所定膜厚の $Al_2O_3 / TiO_x : Ba$ 積層構造膜を形成して、これを第1絶縁層3とする。具体的には、 Al_2O_3 層、 $TiO_x : Ba$ 層とも、1層当たりの厚さを5nmとし、それぞれ30層

積層した構造とした。なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_x:\text{Ba}$ 積層構造膜の最初と最後の層は、 Al_2O_3 層と $\text{TiO}_x:\text{Ba}$ 層のいずれであってもよい。

【0025】次に、第1絶縁層3上に、 ZnS を母体材料とし、発光中心として Mn を添加した硫化亜鉛：マンガ（ $\text{ZnS}:\text{Mn}$ ）発光層4を蒸着法により形成する。この後、発光層4上に第2絶縁層5を第1絶縁層3と同様の方法で形成し、その上にITO膜からなる第2電極6を第1電極2と同様の方法で形成する。なお、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 発光層4は、ALE法で形成するようにしてもよい。この場合には、第1絶縁層3、発光層4、第2絶縁層5を連続して成膜することができる。

【0026】このようにして図1に示すEL素子を作製することができる。なお、ALE法を用いて原子層オーダーで膜を形成する場合、0.5nmより薄い膜では絶縁体として機能せず、また1層当たりの膜厚が100nmよりも厚い場合には、積層構造による耐電圧の向上効果が低下してしまう。従って、積層構造膜の1層当たりの膜厚は0.5nmから100nm、好ましくは1nmから10nmとするのがよい。

【0027】また、Baの添加量は少なすぎると比抵抗の温度依存性を低減する効果が得られないため、Ba/Tiの原子比は0.01以上である必要がある。また、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）の化学量論比である、Ba/Tiの原子比が1より大きくなると、過剰に添加したBaが水に可溶性酸化バリウム（ BaO ）を形成し、EL素子の絶縁層として用いることができないため、Ba/Tiの原子比は1以下である必要がある。

【0028】なお、上述した実施形態では、添加元素としてBaを用いるものを示したが、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、アルミニウム（Al）、鉛（Pb）、マグネシウム（Mg）などを添加元素として用いることができる。また、 Al_2O_3 層は1層の膜厚が数nmと非常に薄い場合でも絶縁体として機能する。この Al_2O_3 と同様の機能が得られる材料としては、比抵抗が $10^{10}\Omega\text{cm}$ 以上であってALE法などにより非常に薄い膜を成膜できる材料であれば他の材料、例えば酸化マグネシウム（ MgO ）、酸化珪素（ SiO_2 ）などを用いることができる。

【0029】なお、第1の層の絶縁材料および第2の層の添加元素については、上述した種々のものを組み合わせることが可能であり、例えば、第1の層として Al_2O_3 層を、第2の層としてAlを添加した酸化チタン $\text{TiO}_x:\text{Al}$ 層とすることができる。この Al_2O_3 層と $\text{TiO}_x:\text{Al}$ 層を積層して第1、第2絶縁層3、5を形成する方法について説明する。

【0030】まず、第1のステップとして、Alの原料ガスとして AlCl_3 、酸素の原料ガスとして H_2O を用い、上述したのと同様の方法で、 Al_2O_3 層をALE法により形成する。第2のステップとして、Tiの原

料ガスとして TiCl_4 、酸素の原料ガスとして H_2O を用い、上述したのと同様の方法で、酸化チタン層を形成する。このとき、酸化チタンの比抵抗の温度依存性を緩和する元素としてAlを添加する。Alを添加する方法としては、 TiCl_4 を導入するタイミングの直前にAlの原料ガスとして AlCl_3 を反応炉に導入する。この場合、Alの添加量は、Al原料ガスの導入時間、導入サイクルの回数で制御することができる。

【0031】この場合、Alを添加するとき用いるAl原料ガスに、 Al_2O_3 層を形成するときのAl原料ガスと同じ原料ガスを使うことができるため、原料コストおよび設備コストなどの製造コストを低減することができる。そして、上述した第1のステップと第2のステップを繰り返して、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_x:\text{Al}$ 積層構造膜を形成することができる。具体的には、 Al_2O_3 層を2nm、 $\text{TiO}_x:\text{Al}$ 層を2.5nmとし、それぞれ121層、120層積層した構造とし、第1絶縁層3における最初の層（第1電極2と接する層）と最後の層（発光層4と接する層）は、 Al_2O_3 層とした。

【0032】このように第1絶縁層3における最初と最後の層を Al_2O_3 層にすることによって、それらの層を $\text{TiO}_x:\text{Al}$ 層とした場合に比べ、第1電極2、発光層4から拡散してくる、耐圧を低下させる恐れのある元素の混入を防止することができる。そのような耐圧を低下させる元素としては、第1電極2、発光層4の原材料（例えば、 ZnS のペレットとかITO材料）中に存在しているアルカリ土類金属、アルカリ金属、鉄などの重金属がある。第1絶縁層3の最初と最後の層を $\text{TiO}_x:\text{Al}$ 層とした場合、酸化チタンは酸素欠陥が発生しやすく、かつ導電体であるため、酸化チタン中をそれらの元素が拡散し、耐圧低下を引き起こす恐れがある。すなわち、EL駆動時には、それらの元素が電界の力を受けて拡散することになるが、酸化チタンは導電体であるため、それらの元素のイオンが拡散しやすく、また上記したように酸化チタンの酸素欠陥によってイオンの通り道となるので、拡散スピードが大きくなると考えられる。これに対し、第1絶縁層3の最初と最後の層を Al_2O_3 層とした場合には、 Al_2O_3 層は絶縁体であるので、上記した元素による耐圧の低下を防止することができる。なお、同様の理由で、第2絶縁層5についても最初と最後の層を Al_2O_3 層とした。

【0033】なお、第1の層の絶縁材料としては、上記した Al_2O_3 以外に、 MgO 、 SiO_2 があるが、これらを用いた場合にも第1、第2絶縁層3、5における最初と最後の層をそれらの絶縁材料で形成することにより、耐圧の低下を防止することができる。

（第2実施形態）この実施形態は、絶縁層（第1絶縁層3、第2絶縁層5）として、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{チタン酸ストロンチウム}(\text{SrTiO}_3)$ 積層構造膜を用いたものである。

【0034】第1実施形態に対し、絶縁層（第1絶縁膜3、第2絶縁層5）の形成以外は同じであるため、以下、この実施形態における絶縁層の形成について説明する。まず、第1のステップとして、第1実施形態と同様の方法で Al_2O_3 層をALE法で形成する。第2のステップとして、Tiの原料ガスとして TiCl_4 、Srの原料ガスとしてビスジピバロイルメタン化ストロンチウム（ $\text{Sr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ ）、酸素の原料ガスとして H_2O を用いて、 SrTiO_3 層を形成する。

【0035】具体的には、まず、 TiCl_4 をArキャリアガスで反応炉に1秒導入した後に、反応炉内の TiCl_4 を排気するのに十分なパージを行う。次に、 H_2O を同様にArキャリアガスで反応炉に1秒導入した後に、反応炉内の H_2O を排気するのに十分なパージを行う。次に、 $\text{Sr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ を同様にArキャリアガスで反応炉に1秒導入した後に反応炉内の $\text{Sr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ を排気するのに十分なパージを行う。そして、 H_2O を同様にArキャリアガスで反応炉に1秒導入した後に、反応炉内の H_2O を排気するのに十分なパージを行う。このサイクルを繰り返して所定の膜厚の SrTiO_3 層を形成する。

【0036】そして、上述した第1のステップと第2のステップを繰り返し、所定の膜厚の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ 積層構造膜を形成して、これを第1絶縁膜3、第2絶縁層5とする。なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ 積層構造膜の最初と最後の層は、 Al_2O_3 層と SrTiO_3 層のいずれであってもよい。上述した方法で成膜された $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ 積層構造膜は熱処理を行うことによって SrTiO_3 を結晶化させ、さらに性能を向上させることができる。この熱処理は、通常行われる発光層4の熱処理と兼ねることもできる。

【0037】このようにして作製したEL素子の場合、 SrTiO_3 層は比抵抗の温度係数が正の値を持つため、図4に示すように、温度上昇に伴う耐圧の低下はほとんど見られない。なお、本実施形態では、比抵抗の温度係数が正の値を持つ第2の層として SrTiO_3 を用いるものを示したが、チタン酸カルシウム（ CaTiO_3 ）、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）を用いても同様の効果を得ることができる。この場合、 CaTiO_3 、 BaTiO_3 により第2の層を形成するときは、

上述したのと同様の製造方法を用いる。

【0038】また、この実施形態においても、第1実施形態と同様、第1の層と第2の層のそれぞれの膜厚は、0.5nm以上100nm以下が好ましく、また第1、第2絶縁層3、5における最初と最後の層を、第1の層にしてもよい。また、第1、第2実施形態において、第1の層と第2の層の積層数は、それぞれ10層以上であれば所望の絶縁性能を得ることができる。また、積層数は多い程よいが、積層数が多くなると全体の膜厚が大きくなるため、それぞれ300層以下にするのが好ましい。

【0039】また、第1、第2実施形態において、第1電極2、第2電極6を透明な材料にて構成するものを示したが、光取り出し側と反対側の電極を透明でない金属電極としてもよい。この場合、発光層4の片側から光を取り出すことになる。また、発光層4としては、ZnSを母体材料とし、発光中心としてMnを添加したもの以外に、発光中心としてマンガン（Mn）やテルビウム（Tb）を添加したもの、あるいは硫化ストロンチウム（SrS）を母体材料とし、セリウム（Ce）を添加したものをを用いることができる。

【0040】また、EL素子としては、発光層4の両側に絶縁層を設けるものに限らず、片側のみに絶縁層を設けるものであってもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係るEL素子の縦断面構造を示す図である。

【図2】Baを添加した TiO_x ：Baと、何も添加していない TiO_2 の、温度に対する比抵抗特性を示す図である。

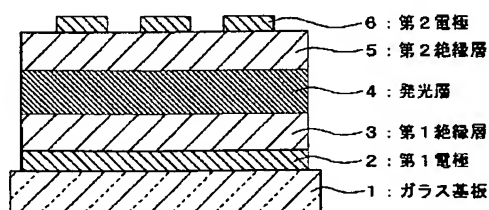
【図3】 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_x$ ：Ba積層構造膜を用いたEL素子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 積層構造膜を用いたEL素子の、温度に対する破壊電圧特性を示す図である。

【図4】 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ 積層構造膜を用いたEL素子の温度に対する破壊電圧特性を示す図である。

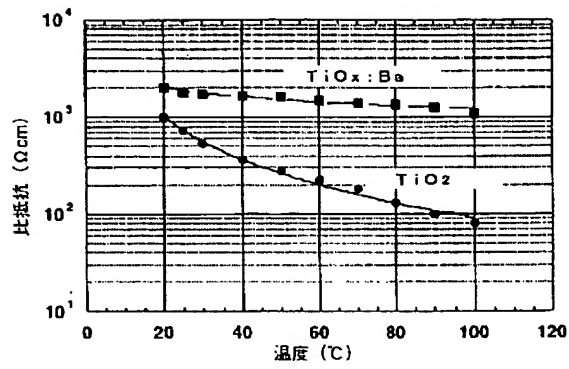
【符号の説明】

1…ガラス基板、2…第1電極、3…第1絶縁層、4…発光層、5…第2絶縁層、6…第2電極。

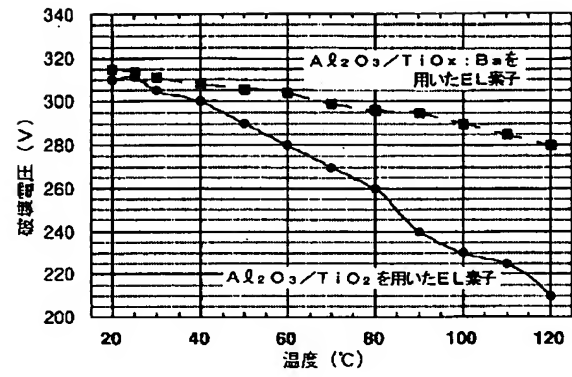
【図1】



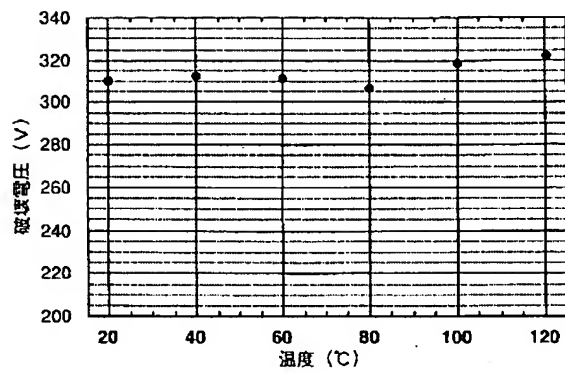
【図2】



【図3】



【図4】



THIS PAGE BLANK (USPTO)